

⑥ Int.Cl.*

識別記号

序内整理番号

⑦ 公開 平成3年(1991)2月1日

C 08 L 67/04
C 08 K 8/22
5/08
5/5313
5/5317

K J R 7167-4 J
K J V 7167-4 J
K K D 7167-4 J
K K D 7167-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全9頁)

⑧ 発明の名称 3-ヒドロキシブチレート重合体組成物

⑨ 特 願 平2-141247

⑩ 出 願 平2(1990)5月30日

優先権主張 ⑪ 1989年5月30日 ⑫ イギリス(GB) ⑬ 8912358.9

⑭ 発 明 者 ジョン・マイケル・ハーリング

イギリス国タイエス7・0イーエイ、クレーブランド、ミドルズバラ、ナンソープ、ハイ・ギル・ロード 38

⑮ 発 明 者 アンドリュー・ウェブ

イギリス国タイエス15・9アールズビー、クレーブランド、ヤーム、スベル・クロズ 16

⑯ 出 願 人 インベリアル・ケミカル・インダストリーズ・ビーエルシー

イギリス国ロンドン市エスグブリュー1ビー・3ジエイエフ、ミルバンク、インベリアル・ケミカル・ハウス (番地なし)

⑰ 代 理 人 弁理士 湯浅 義三

外4名

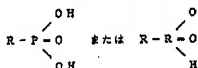
明 細 書

1. 【発明の名称】

3-ヒドロキシブチレート重合体組成物

2. 【特許請求の範囲】

1. (a)本文中で定義のH A重合体、(b)構造式

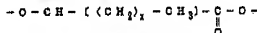


(Rは有機基である。)

の一方を有する有機ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸、またはそれらのエステル、あるいはそれらの酸もしくはエステルの誘導体、及び(c)周期律表の第I～V族の金属の酸化物、水酸化物、及び飽和または不飽和カルボン酸塩からなる群より選択される金属化合物、よりなるヒドロキシアルカノエートH A重合体組成物。

2. H A重合体が、本文中定義のH B重合体である請求項1記載の重合体組成物。

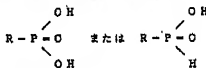
3. H A重合体が、構造



(xは1ないし6の整数である。)

を有するヒドロキシアルカノエート誘導体を含む重合体である請求項1記載の重合体組成物。

4. (a)本文中で定義のH A重合体、(b)構造式



(Rは有機基である。)

の一方を有する有機ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸、またはそれらのエステル、あるいはそれらの酸もしくはエステルの誘導体、及び(c)周期律表の第I～V族の金属の酸化物、水酸化物、及び飽和または不飽和カルボン酸塩からなる群より選択される金属化合物、を一緒に緊密に混合することからなるヒドロキシアルカノエートH A重合体組成物の製法。

5. 成分(b)は、Rが脂環基または芳香族基である有機ホスホン酸もしくはそのエステル、またはその酸もしくはエステルの誘導体、である請求項4記載の方法。

6. Rが脂環基である請求項5記載の方法。

7. 成分(c)がアルミニウム、アンチモン、すず、ナトリウムまたはカルシウムの化合物である請求項4～6のいずれかに記載の方法。

8. 成分(c)がマグネシウムまたは亜鉛の化合物である請求項4～6のいずれかに記載の方法。

9. 成分(c)がステアリン酸塩またはパルミチン酸塩である請求項4～8のいずれかに記載の方法。

10. 成分(c)がステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムまたは酸化亜鉛である請求項8記載の方法。

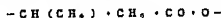
11. 成分(b)及び(c)を一緒に、成分(a)の100部当り0.25～1.5部の範囲の量で添加する請求項4～10のいずれかに記載の方法。

3. 【発明の詳細な説明】

本発明は、ヒドロキシアルカノエート重合体組

成物、及びその製造方法、そして、特に3・ヒドロキシブチレート重合体組成物、及びその製造方法に關する。

ポリ(3・ヒドロキシブチレート)は、式



の繰返し単位から構成されている熱可塑性ポリエステルの一種であり、多くの微生物、特に細菌、例えばアルカリゲネス(*Alcaligenes*)、アチオロジウム(*Athiorhodium*)、アゾバクテル(*Azotobacter*)、バシルス(*Bacillus*)、ノカルジア(*Nocardia*)、シェウドモナス(*Pseudomonas*)、リゾビウム(*Rhizobium*)及びスピリリウム(*Spirillum*)属の細菌によってエネルギー貯蔵物質として蓄積されるものである。

この重合体(高分子)は、微生物を、エネルギー及び炭素源として適当な基質、例えば炭水化物またはメタノールを用いて水性培地中で培養することにより好適に製造される。基質は、もちろん、微生物によって酸化されるものでなければならぬ。重合体の蓄積を促進するには、増殖

(期間)の少なくとも一部を、微生物の増殖のためには必須であるけれども重合体蓄積のためには必要とされない栄養が制限されている条件下で、実施するのが好ましい。適当な培養方法の例は、欧州特許第15669号及び第48244号明細書に記載されている。

3・ヒドロキシブチレート単位とその他のヒドロキシアルカノエート単位(例えば3・ヒドロキシパレレート単位)との両方を含む重合体も微生物学的に製造される。かくして、3・ヒドロキシブチレート残基及び3・ヒドロキシパレレート残基を含む微生物学的に生産されたヘテロ重合体は、「エンビロメンタル・サイエンス・アンド・テクノロジー」第8巻(1974年)678～9頁にワレン(*Wallen*)等によって記載されている。また、欧州特許第52459号及び第49497号明細書には、種々の共重合体は、共重合体中に3・ヒドロキシパレレート単位を結びさせるプロピオン酸のような、ある種の特定の基質上で微生物を増殖することにより製造されることが記載されてい

る。

重合体を含む細胞(固体)をそのまま(例えば米国特許第3107172号明細書に記載されているように)成形材料として使用することもできるが、一般的には、重合体を、細胞構成材の残部から分離するのが望ましい。

かかる分離を実施するために提案されてきている方法は、アセトンを用いての処理のような方法による細胞の破壊、それに続いての、重合体を溶解する溶剤を用いての処理による破壊細胞からの重合体の抽出が包含される。そのような方法の例は、米国特許第3096859号及び第3044942号明細書に記載されており、これらの方法において使用される溶剤はピリジン、または塩化メチレン及びエタノールの混合物である。細胞中で生産された形態にある重合体のためのその他の抽出溶剤としては、1,2・プロピレングリコール(米国特許第4101533号参照)、クロロホルム(米国特許第3275810号参照)及び1,2・ジクロロエタン(欧州特許第15123号明細

害参照)がある。

米国特許第3275810号明細書には、その他の細胞破壊方法、すなわち、超音波振動、グライディング(磨削)、フレンチプレスリング、凍結/解凍サイクル、及びリソチーム処理が開示されており、また欧州特許第15128号明細書に記載されているように微生物を増殖することにより生成された細胞の懸濁液の凍結またはフラッシュ乾燥も、細胞から重合体を抽出可能とするのに十分な細胞破壊を生じさせる。

微生物学的に製造された重合体または共重合体も、ヒドロキシカルボン酸、そのラクトン(例えばビロラクトン)、ジオール、ジカルボン酸及び/またはそれらから作られたポリエステルと共に、溶融するとき生じるエステル交換反応によって、その他のヒドロキシカルボン酸の単位及び/または、ジオール(例えばエチレングリコール)及び/またはジカルボン酸(例えばイソフタル酸)から誘導された単位、を含む共重合体も作る事ができる。

H B重合体は、その重合体の精製が通常起こるような条件下で未知成形方法を用いて成形物品とすることができる。この精製の結果として、著しい寸法の球粒を含む不均質結晶構造が生成される。余りにも大きな球粒がH B重合体中に存在すると、その重合体の物理的・化学的性質が著しく低減される。従って、H B重合体の精製中に生じる球粒寸法の制御が重要であることが発見された。

重合体の加工中のもう一つの重要な因子は、精製化速度である。核剤の使用は、核形成密度を増大させ、これは次に、より小さい直径の球粒をもたらす全体的な精製化速度の増大となる。大きな精製化速度は、射出成形のような加工工程におけるサイクル時間の短縮をもたらす。

重合化されたラクトン(例えばベータラクトン)から結晶性線状ポリエステルを製造する際に、精製化中に生成される球粒の寸法を小さくすることが重要であることが判明した。英国特許第1128528号明細書には、重合化ラクトンからの

従って、以下の説明において、「H B重合体」なる用語は、3-ヒドロキシブチレートホモ重合体のみならず、上記の如き共重合体をも包含する意味で用いられるが、3-ヒドロキシブチレート残基が重合体数の少なくとも一部分を形成していることを条件とする。

しかしながら、これらの重合体の精製化速度は、その低い核形成密度の故に、遅い。ヒドロキシブチレート単位を含む共重合体(H V共重合体)における核形成密度はヒドロキシブチレートによって左右され、その含量が増加するにつれて低下する。このようにしてもたらされる低い精製化速度は、熱的処理、例えば射出成形中の長いサイクル時間、及び大きな球粒の発生をもたらすことになる。大きな球粒が存在すると生成された重合体の物理的・化学的性質の著しい低減が生じることがある。これらの重合体を経済的な速度で加工処理しようようにし、またその物理的・化学的性質を改善するために、核剤(核形成剤)を含ませることが必要であることが見出された。

ポリエステル製造中の球粒寸法低減は、ある種の核形成性化合物の存在下でポリエステルを精製化することにより達成されることが記載されている。英国特許第1138528号明細書中に使用が説明されている核形成性化合物は、(a)アルカリ金属の塩化物、臭化物及び炭化物、及び置換芳香族、及び(b)一価、二価または三価金属の芳香族カルボン酸、芳香族スルホン酸及び芳香族ホスフィン酸との塩、である。

核剤は、ナイロン88のような成形ポリアミドの性質を改善するため、殊にポリアミドから製造された製品に微細結晶性構造を与えるため(その結果として均質な微細結晶構造をもつ製品となる)、使用されてきている。ポリアミドにおける核剤の使用は、精製化速度の増大及び射出成形サイクル時間の短縮をもたらす。英国特許第1485048号明細書には、一般式



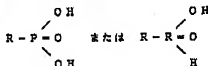
(Rはヒドロカルビル基)の有機リン化合物と周期表第2a, 2b, 3b, 4b, 7a及び8族の金属の鹽化物、水素化合物またはカルボン酸塩とを、配合するポリアミド組成物の製法が記載されている。

H-B重合体及びポリアミドの両方が、縮合重合体に典型的である構造を生じるけれども、H-B重合体は、化学構造、分子間力、物理的性質(融点、結晶性及び熱安定性等)、機械的性質、溶媒性及び耐水性に関して、ポリアミドと全く異なる。

今日までH-B重合体を核形成させるのに用いられた物質としては、ゲル、微粒化酸、酸化ホウ素及び炭酸カルシウムのような粒状物が含まれる。これらの物質は、核形成速度を増大させ、それにより全体的な精製化速度を増大するのに有効であることが証明されている。

ということである。

本発明によれば、我々は、(a)以下定義のH-A重合体、(b)構造式



(Rは有機基である。)

の一方を有する有機ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸、またはそれらのエステル、あるいはそれらの酸もしくはエステルの誘導体、及び(c)周期表第I~V族の金属の鹽化物、水酸化物、及び酸または不飽和カルボン酸塩からなる群より選択される金属化合物、よりなるヒドロキシアリカノエートH-A重合体組成物を提供する。

さらに、本発明によれば、我々は、(a)本文中で定義のH-A重合体、(b)構造式

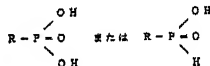
しかし、今日まで使用されてきた物質は下記のような欠点を有す。

1. 粒子の分散は困難であることが多く、加工中に凝集化がしばしば生じて、成形品における不均質性をもたらすことがある。

2. 凝集粒子が存在すると、機械的性質及びバリエーションを害することになる応力集中の領域を生じさせる。

3. P-H-B重合体のフィルムにおいて(またP-H-B重合体の射出成形品においては若干の程度)、酸化ホウ素は、一般に透明な製品が必要とされる場合に、半透明製品を与える原料として作用すること(殊にフィルムの場合)が発見されている。

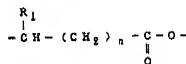
4. 殊に重大な欠点は、酸化ホウ素のような慣用核剤は、低比率ないし中比率のコモノマー(例えばヒドロキシパレレート単位)を含む共重合体を核形成するのには有効でありうるけれども、高比率のそのようなコモノマーを含む共重合体と共に使用されるときには、核形成速度が減少される



(Rは有機基である。)

の一方を有する有機ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸、またはそれらのエステル、あるいはそれらの酸もしくはエステルの誘導体、及び(c)周期表第I~V族の金属の鹽化物、水酸化物、及び酸または不飽和カルボン酸塩からなる群より選択される金属化合物、を一緒に緊密に混合することからなるヒドロキシアリカノエートH-A重合体組成物の製法をも提供する。

この明細書において「ヒドロキシアリカノエート(H-A)重合体」とは、

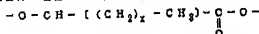


(R₁は水素またはアルキル基であり、nは1~

8の整数である。)

の構造の繰返し単位をもつて重合体、ならびに前記のH₂B共重合体についてのその他のヒドロキシアルカノエート単位を含む共重合体(ただしそのような共重合体においてヒドロキシアルカノエート残基が重合体鎖の少なくとも一部分を形成していることを条件とする。)を意味するものとす。

好ましいH₂A重合体としては、前記定義のH₂B重合体が包含される。H₂A重合体としては、



(xは1ないし6の整数である。)の構造のヒドロキシアルカノエート残基を含む重合体が包含され、かかる重合体は、欧州特許出願第80808119.3号明細書、英国特許出願第8908993.1及び8922383.0号明細書に記載されている。

上記定義のH₂A重合体の構造におけるR₁は、好適には1~12の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチルまたはエチル基であり、そしてn

ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸、エステルまたは誘導体は、Rが脂環基または芳香族基(ただし脂環基は排除されない)であるものであり、脂環式または芳香族炭化水素基であるものが好ましい。好ましくは、有機ホスホン酸が使用され、殊に適当な有機ホスホン酸におけるRはシクロヘキシル基である。

成分(c)としての金属化合物として適当なものとしては、アルミニウム、アンチモン、すず、ナトリウム、カルシウム、及び好ましくはマグネシウム、亜鉛の化合物が包含される。金属化合物として好ましいカルボン酸塩は、ステアリン酸塩及びパルミチン酸塩である。成分(c)として殊に好ましい化合物はステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム及び酸化亜鉛である。

本発明のH₂A重合体組成物としては、ヒドロキシアルカノエートホモ重合体、ならびにヒドロキシアルカノエート残基と一緒にある割合のコモノ単位を含む共重合体がある。本発明は、ヒドロキシアルカノエート残基、特に3-ヒドロキシ

は好ましくは1~5の整数、殊に1~3の整数であるのが好ましい。

この明細書において、有機ホスホン酸もしくは有機ホスフィン酸の誘導体、またはそのエステル誘導体は、H₂B重合体組成物がフィルム、繊維、コーティングまたは任意の成形物品に成形されるときに適用される条件下で、金属化合物と反応して遊離の酸またはエステルと同じ効果を生じさせるいずれの誘導体またはエステル誘導体を包含するものである。

本発明の方法において、H₂A重合体組成物の組成成分は、適宜な方法で一緒に配合することができる。例えば、それらの成分を単に室温で一緒に緊密混合することができる。結果の組成物は、しかる後にさらに、熱処理に(例えば押出により)付される。かかる後処理の間に有機ホスホン酸または有機ホスフィン酸と金属化合物との間で化学反応が生じて、組成物中で填料として有効に作用する物質が生成するものと信じられる。

適当には、重合体組成物の成分(b)をなす有機

バレレート残基に加えて、割合制のコモノ単位を含む共重合体について殊に改善を考へるものである。これは、ヒドロキシアルカノエート残基が3-ヒドロキシブチレート残基であるとき(すなわち重合体がH₂B重合体であるとき)に殊に顕著である。

成分(b)及び(c)はそれぞれ、本発明の組成物において、相互の相対比として広範囲の割合で含まれるが、1:1のモル比の相対割合であるのが好都合である。成分(b)及び(c)は、好都合には一緒に混合してからH₂B重合体成分(a)に添加されて本発明の組成物をなす。成分(a)に対して一緒に添加される成分(b)及び(c)の合計量は、成分(a)100部当り(すなわち樹脂100部当り、あるいはphr)0.1~5部の範囲であるのが適当である(その他の成分は除いて)。好ましくは、成分(b)及び(c)は成分(a)の100部当り(phr)0.25~1.5部の範囲内で一緒に添加される。

慣用の粒状填料は、本発明で使用される填料について観察される活性モードと異なる活性モード

を求すと信じられる。低H V含量重合体については、同タイプの核剤が同じような結晶化速度を生じさせる。しかしながら高H V含量の重合体については、蓄化ホウ素のような核剤は効果を示さないことがある。はるかに高い結晶化速度は、本発明において使用される核剤について観察される。このことは、核形成のモードが、粒状核剤についての核形成モードと著しく異なることを示唆している。本発明による新規核剤は、高H V含量の重合体の核化について、慣用粒状核剤よりも著しく秀れた利点を有する。

本発明を下記の実施例により説明する。

以下の実験において、示差走査熱量分析法(DSC)を用いて、核剤の効率を測定(推定)した。DSCは、吸熱または発熱の際のエントタルピー変化の正確な測定が可能な分析方法である。従って、それは結晶性物質の溶解及び結晶化の挙動を研究するのに有用な方法である。もしも溶解重合体が一定速度で冷却されると、重合体が結晶化するときには発熱が生じる。結晶化が生じる温度

範囲、ピークの面積、及びピーク鋭利度は、その物質の結晶化挙動の指標を与える。一般に核剤を添加すると、結晶化ピーク温度及びピーク面積の増加を生じさせる。

以下の結果は、「パーキン・エルマーDSC4」装置を用いて得られた。加熱-冷却DSCを用いて、7~10mgの試料を20℃から80℃/分の一定速度で加熱し、試料を80℃で2分間保持し、次いで試料を-20℃/分の速度で80℃まで冷却した。より低い温度は、全体的に-50℃に維持された。

実施例 1

9%のヒドロキシパレレート単位を含み、580,000の(重量)分子量を有するHB重合体を、秤量されたシクロヘキシルホスホン酸(成分(b))及び秤量された成分(c)としての種々の物質と一緒にタンブル混合した(表1参照)。混合物を、180℃のパレル温度で作動している「ダーベンテス(Davenport)」メルト・フロー・インデックス・グレーダーに取付けられた 2.5in直径のダイを介して、押出した。6~7分の加熱パレル内溜

留時間の高分子押出物から試料を採取した。これらの試料をDSC分析し、冷却実験から表1の結果を得た。

表 1

| 添 加 剤 | | 結晶化最小ピーク Tc / °C | ピーク面積 E _c / J g ⁻¹ |
|----------------------|----------------------|---------------------|---|
| 成 分 (b) | 成 分 (c) | | |
| な し | な し | 82.89 | -14.71 |
| シクロヘキシルホスホン酸 0.05phr | ステアリン酸亜鉛 0.45phr | 82.81 | -54.83 |
| シクロヘキシルホスホン酸 0.05phr | 酸 化 亜 鉛 0.45phr | 83.11 | -52.47 |
| シクロヘキシルホスホン酸 0.05phr | ステアリン酸マダネシウム 0.45phr | 78.54 | -86.05 |
| シクロヘキシルホスホン酸 0.05phr | ステアリン酸カルシウム 0.45phr | 86.85 | -48.58 |

(* 量は樹脂100部当りの部、すなわち「phr」で示されている。)

添加剤を含まない材料は、小さな発熱ピーク領域によって示されるように低度で結晶化した。シクロヘキシルホスホン酸を含む処方では、はるかに高度の結晶化及び高い最小ピークを示した。本発明の試料についての結果は、全く試料を含まない対照体よりも著しい改善を示す。

実施例 2

7%のヒドロキシパレレート単位を含む、580,000の(重量)分子量を有するHB重合体をステアリン酸亜鉛及び表2の種々のホスホン酸化合物と混合した。混合物を実施例1のように押出した。押出物から採取した試料をDSC分析に付した。結果を表2に示す。2つの成分の添加濃度は1:1のモル比となるように計算した。

表 2

| 成 分 1 | | 成 分 (c) | | 最 小 ピーク | ピーク 面積 |
|--------------|--------|----------|----------|------------|-----------|
| | 量 | 量 | 量 | | |
| な し | 0 | 0 | 0 | 81.82 | -13.99 |
| シクロヘキシルホスホン酸 | 0.1phr | 0.05phr | 0.05phr | 85.95 | -54.74 |
| イソブチルホスホン酸 | 0.1phr | 0.51 phr | 0.51 phr | 89.04 | -29.81 |
| t-ブチルホスホン酸 | 0.1phr | 0.45 phr | 0.45 phr | 84.37 | -23.28 |

置換ホスホン酸は、試料を含まない試料と比較して結晶化効率の著しい向上を示した。置換基剤の両性度の順序は、R-シクロヘキシル>イソブチル>t-ブチルであった。

実施例 3

9%のヒドロキシパレレート単位を含む、580,000の(重量)分子量を有するHB重合体を種々の量のシクロヘキシルホスホン酸及びステアリン酸亜鉛と混合して、結晶化性に対する混合物の化学量論的観点からの効果を調べた。190°Cで得られた押出物から得た結果を表3に示す。

表 3

| シクロヘキシルスホン酸 (A) | ステアリン酸 界面 剤 (B) | モル比 (A) : (B) | 最 小 ビーク T _c / °C | ビーク 面 積 E _c / J g ⁻¹ |
|--------------------|--------------------|------------------|-----------------------------------|--|
| 0 | 0 | 0 | 52.89 | -14.71 |
| 0.05phr | 0.45phr | 0.48 : 1 | 52.81 | -54.82 |
| 0.05phr | 0.80phr | 0.64 : 1 | 53.98 | -68.71 |
| 0.05phr | 0.15phr | 1.26 : 1 | 52.87 | -54.73 |
| 0.10phr | 0.15phr | 2.57 : 1 | 78.98 | -52.41 |
| 0.15phr | 0.15phr | 8.83 : 1 | 78.81 | -52.43 |

換剤は、広範囲のシクロヘキシルスホン酸；ステアリン酸界面剤のモル比にわたり有効に機能する。

実施例 4

等温示差熱分析法は、結晶化速度を監視して、全体的な結晶化の最大速度についての最適温度を決定するのに使用できる。

22% のヒドロキシパレート単位を含み、588,000 の（重量）分子量を有する H B 重合体を、

実施例 1～3 の M F 1 グレーダーを用いて 170℃で押出成形した。得られた試料を、ある範囲の温度について等温 D S C 分析に付した。試料を 20℃から 205℃まで 20℃/分で加熱し、205℃に 2 分間保持し、次いで -100℃/分で所定の結晶化温度まで冷却した。この温度を 30 分まで（以下）の間保持して、結晶化発熱を記録した。ほぼ半分の結晶化が起るのに要する時間及びその半ビークの面積を表 4 に示す。

表 4

| 結晶化 温 度 | 0.10phr シクロヘキシルスホン酸及び 0.355phr ステアリン酸界面剤 | | 1 phr 酸化ホウ素 | |
|------------|---|------------------------------|-------------|------------------------------|
| | 半結晶化時間 (分) | 半ビークの面積 (J g ⁻¹) | 半結晶化時間 (分) | 半ビークの面積 (J g ⁻¹) |
| 40 | 0.88 | -24.16 | 7.25 | -14.15 |
| 50 | 0.40 | -47.09 | 3.61 | -11.73 |
| 60 | 0.88 | -24.00 | 2.34 | -17.09 |
| 70 | 0.73 | -28.19 | 1.80 | -19.10 |
| 80 | 1.26 | -19.83 | 1.39 | -19.28 |

結果は、80℃の結晶化温度で、窒化ホウ素及び本発明剤は、同様な結晶化エネルギーで同様な重合体結晶化速度を示すことを明かにしている。より低い温度においては、本発明剤は改善された結晶化エネルギーで著しい速い結晶化速度を生じる。結果は、本発明の剤は、より低いモールド温度及びより短いサイクル時間の使用を可能にすることを示している。本発明で使用する剤は、高H₂V含有共重合体について、慣用粒状剤と比較して、成形成功率の著しい改善を示す。

実施例 5

17%のヒドロキシバレーレート単位を含み、800,000の(重量)分子量を有するH₂B重合体を含む処方物の乾燥顆粒を、「BOY 16S」射出成形機で、一連のモールド温度において標準的な衝撃及び引張試験用成形物に成形した。その他の成形条件は、できるだけ速いサイクル時間を生じるように設定された。アイゾット衝撃試験及び引張応力/ひずみ試験を、それらの試験片について成形後7日に実施した。結果を表5及び6に示

されている。

引張試験は、「インストロン 1122」を用いて引張棒体で実施した。試料のゲージ長は40mmであった。アイゾット衝撃試験はASTM D256に従って実施した。

表 5

衝撃強度

| 試 料 | 各モールド温度についてのアイゾット衝撃強度 (J/m) | | | |
|---|-----------------------------|-----|-----|-----|
| | 30℃ | 40℃ | 50℃ | 60℃ |
| 1 phr 窒化ホウ素 | — | 191 | 208 | 214 |
| 0.10 phr シクロヘキシルホスホン酸及び0.38 phr ステアリン酸重合剤 | 244 | 280 | 317 | 314 |

試験した温度範囲にわたり、本発明の剤を含む処方物は、窒化ホウ素を含む処方物よりも強固であり、かつ脆性が低かった。

表 6

ヤング率

| 試 料 | 各モールド温度についてのヤング率 (MPa) | | | |
|---|------------------------|-----|-----|-----|
| | 30℃ | 40℃ | 50℃ | 60℃ |
| 1 phr 窒化ホウ素 | — | 848 | 817 | 882 |
| 0.10 phr シクロヘキシルホスホン酸及び0.38 phr ステアリン酸重合剤 | 873 | 888 | 838 | 591 |

本発明の剤は、30～60℃のモールド温度範囲にわたり、同様な、ただし、より高いヤング率を示した。このことは、本発明の剤で得られるより短い成形サイクル時間と相伴って、高H₂V含有共重合体について窒化ホウ素よりも著しくすぐれた利点を示す。

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345950 (2)

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl.⁹
C 0 8 L 67/04
C 0 8 K 5/18

識別記号
K J X

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平5-138744

(22) 出願日 平成5年(1993)6月10日

(71) 出願人 000109543

テルモ株式会社

東京都渋谷区橋ヶ谷2丁目44番1号

(72) 発明者 松本 洋

神奈川県足柄上郡中井町井ノ口1500番地

テルモ株式会社内

(54) 【発明の名称】 ヒドロキシアリカノエート重合体組成物

(57) 【要約】

【目的】 樹脂組成物の成形性及び作業効率を改善すると同時に、自然界及び動物体内で分解代謝する樹脂組成物または用具を提供する。

【構成】 ヒドロキシアリカノエート重合体、特にポリヒドロキシ酪酸ホモポリマー及び、ポリ(ヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸)コポリマーに芳香族アミノ酸を混合したことを特徴とした樹脂組成物または樹脂組成物で構成された用具。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシアルカノエート重合体を主成分とし、自然界あるいは動物体内で該重合体と同等あるいはそれ以上に容易に分解あるいは代謝あるいは排泄可能な結晶核剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ヒドロキシアルカノエート重合体組成物、特にポリヒドロキシ酪酸ホモポリマー

10

【0002】

【従来の技術】 ポリヒドロキシ酪酸ホモポリマー及びポリヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸）コポリマーは、微生物細胞のエネルギー源として細胞内部に形成され、土中の常在菌によって分解吸収される熱可塑性ポリエステルであり、生体内においても異物反応を刺激することなく崩壊することが知られている。例えば、エヌ、デュー、ミラー (N. D. Miller) とディー、エフ、ウィリアムズ (D. F. Williams) は、生体内でのポリヒドロキシ酪酸ホモポリマー及びポリヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸）コポリマーが、生体内では加水分解と酵素分解の両方によって分解されることを「バイオマテリアル」129頁、1巻8号、1987年 (Biomaterials 1987, vol. 8, p. 129) で示した。さらに同様の結果がティエ、サイトウ (T. Saito) らによっても「バイオマテリアル」309頁、1巻12号、1991年 (Biomaterials 1991, vol. 12, p. 309) で報告されている。また人工心臓にポリヒドロキシ酪酸ホモポリマーを利用し、良好な組織反応を得たという報告も「ジェイ、トラック、カーディオバスクラー、サグ、800頁、1巻104号、1992年 (J. Thorac. Cardiovasc. Surg. 1992, vol. 104, p. 800)」にある。

20

30

【0003】 一方、ポリヒドロキシ酪酸ホモポリマーは、細胞からの抽出精製法が難しいことや、分解点 (183℃) と融点 (180℃) が近いことなどから均一な成形性が得られ難いなどの理由から、発見されてから何十年も実用化されなかった。近年、環境問題への関心の高まりと、ヒドロキシ酪酸以外のヒドロキシアルカノエートのコポリマー化技術 (特開昭57-150393号、特開昭59-220182号、特開昭64-48821号等) 及び精製法開発 (特開昭57-174094号、特開昭60-145097号) によって融点の低い成形性の比較的良好な材料が供給できるようになってきた。しかしながら、ポリヒドロキシ酪酸ホモポリマーは一般に使用される合成材料と比較して結晶化速度が遅く、特にポリヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸）コポリマーは、そのヒドロキシ吉草酸含量の増加と共に結晶化速度が遅くなる。すなわち、射出成形の場合は、成形時金型内で樹脂が固化する低温で管理が難しく、「ひけ」や固化不十分による成形不良を生じたり、成形サイクルが長くなりコストアップにつながる原因となる。また、押出成形の場合には、結晶化が進んでいない状態では、室温でも成形品どうしが粘着しやすく (ガラス転移温度 T_g が0℃付近あるいはそれ以下であるため) 成形品管理が難しくなる。さらには、大きな球晶が成長し易いため、成形品が脆くなる (脆性) という欠点があった。

50

【0004】 以上のような問題に対し、一般的に樹脂の射出成形や押出成形時の成形品精度や表面の質感、成形品物性の向上を目的として、樹脂に結晶核剤を混入することが行われている。例えば、特公昭52-5935号には、核剤としてジベンザルルビンをポリプロピレンに添加し溶融成形することによって、成形品の収縮率を低下させ「ひけ」の防止に効果があることが記載されている。またヒドロキシアルカノエート重合体についても、金属化合物と有機ホスホン酸類あるいは有機スフィン酸を添加することによって、高結晶化速度を達成し、脆性の低下を可能とすることができること、特開平3-24151号に記載されている。また、一般的に樹脂の造核剤として有名な塩化カルシウムは、本重合体においても良好な核剤である。しかしながら、この核剤は自然界で分解され難く、重合体成分が分解された後も残存するという欠点がある。さらに生体内で分解吸収されることを目的として製造された移植用器具には、体内で吸収され難いため慢性炎症や発がんの原因となる可能性があり好ましくない。また、特開平3-24151号に記載の金属化合物と有機ホスホン酸類あるいは有機スフィン酸を添加する方法も、体内で毒性の可能性の無い材料を選択する必要があり、かつ成分が2種類必要であることから、毒性と造核効果を両立させるためには更なる検討が必要である。

【0005】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のヒドロキシアルカノエート重合体組成物の欠点である、すなわち結晶化速度が遅く、成形品に「ひけ」や固化不十分による成形不良を生じやすい、あるいは成形品が脆くなるという成形性の問題点を改善したヒドロキシアルカノエート重合体組成物を提供することにある。

【0006】 また、従来ヒドロキシアルカノエート重合体組成物は分解性あるいは崩壊性を特徴とした成形物、用具の製造を目的としているため、分解あるいは崩壊した際に、生体内で分解吸収あるいは代謝されやすい、すなわち毒性のないヒドロキシアルカノエート重合体組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明の樹脂

3

組成物は下記の通りである。

(1) ヒドロキシアルカノエート重合体を主成分とし、自然界あるいは動物体内で該ポリマーと同等あるいはそれ以上に容易に分解あるいは代謝あるいは排泄可能な結晶核剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。

(2) 前記ヒドロキシアルカノエート重合体が、ポリヒドロキシ脂肪酸ホモポリマー或いはポリ(ヒドロキシ脂肪酸/ヒドロキシ吉草酸)共重合体である上記(1)の樹脂組成物。

(3) 前記結晶核剤が、ヒドロキシアルカノエート重合体重量の0.1重量%以上含む上記(1)(2)の樹脂組成物。

(4) 前記結晶核剤が、芳香族アミノ酸である上記

(1)(2)(3)の樹脂組成物。

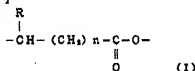
(5) 前記芳香族アミノ酸がチロシンである上記(4)の樹脂組成物。

(6) 前記(1)～(5)の樹脂組成物で構成された用具。

【0008】本発明におけるヒドロキシアルカノエート重合体とは、一般式(I)で示される構造単位の重合体である。

【0009】

【数1】



【0010】(R)は水素あるいはアルキル基であり、nは1から8の整数である。

好ましくは、Rがメチル基、n=1の単位の重合体であるポリヒドロキシ脂肪酸ホモポリマー、あるいは、Rがエチル基、n=1の単位の重合体であるポリヒドロキシ吉草酸ポリマーとポリヒドロキシ脂肪酸ポリマーとの共重合体であるポリ(ヒドロキシ脂肪酸/ヒドロキシ吉草酸)ポリマーである。

【0011】また、本発明における結晶核剤は、例えば、特開昭53-117044号では、樹脂をゲル化さ

4

せる能力のある添加剤に核剤としての効果があるにも関わらず、その凝核効果は対象樹脂の種類と核剤の性質により複雑な挙動を示すことが説明されている。そこで、生体内に常に存在し、安全かつ容易に代謝されるアミノ酸に着目し、凝核効果を調査したところ、芳香族アミノ酸特にチロシンが、塩化ほう素以上の結晶化速度上昇を示し、良好な核剤となることを見いだした。尚、本明細書に記載の芳香族アミノ酸とは、側鎖に芳香環を有するアミノ酸を示す。さらに、本発明における、ヒドロキシアルカノエート重合体組成物の組成は、主成分としてのヒドロキシアルカノエート重合体100重量部に対して、核剤としての芳香族アミノ酸、好ましくはチロシンを0.1重量部以上含むことが好ましい。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例を表を参照して具体的に説明する。高分子の結晶化速度は、比容変化、赤外結晶性バンド、X線回折強度、広角NMRスペクトル、結晶化の際に放出される熱量、脱偏光強度変化などを測定することによって得られる。本明細書に記載の結晶化速度は、脱偏光強度変化の測定によって得られたものであり、「高分子化学、1巻29号、139頁-143頁、1972年」に詳しく記載されている。この方法の原理は、加熱溶解した樹脂組成物を一定温度に急冷し、恒温下で、樹脂の結晶化に比例した複屈折の変化を指標として、経時的に結晶化度の変化を測定するものである。

【0013】<実施例1>ポリ(ヒドロキシ脂肪酸/ヒドロキシ吉草酸)コポリマー(ヒドロキシ脂肪酸含量17% 分子量80万)のクロロホルム溶液(ポリマー含量5% w/w)に各種添加物をポリマー重量に対して1%となるように添加し、超音波をかけて分散させた後、ガラス上にキャストし、試験片を作製した。この試験片の結晶化速度を脱偏光強度法を用いて測定した結果を表1に示した。尚、測定は80℃シリコーンオイル中で行い、結晶化速度は、結晶化が充分進んだ状態の脱偏光強度の2分の1の脱偏光強度を示すに必要な時間(1/2結晶化時間)をもって示した。

【0014】

【表1】

←

表 1 各種アミノ酸及び鹽化ホウ素の結晶化速度への影響

| No. | 添 加 物 | 1/2結晶化時間(分) |
|------|------------------------|-------------|
| 1-1 | — | 17.5 |
| 1-2 | 鹽化ほう素(平均粒徑3.5 μ m) | 1.4 |
| 1-4 | 鹽化ほう素(平均粒徑0.6 μ m) | 1.1 |
| 1-6 | チロシン | 1.1 |
| 1-8 | フェニルアラニン | 2.8 |
| 1-9 | イソロイシン | 21.0 |
| 1-10 | タウリン | 17.2 |
| 1-11 | ホスホセリン | 22.4 |

【0015】明かにアミノ酸の中で芳香族アミノ酸、特にチロシンが鹽化ホウ素と同程度以上の高結晶化速度を達成している。

【0016】<実施例2>ポリ(ヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸)コポリマー(ヒドロキシ吉草酸含量17% 分子量80万)にチロシンを0.1%以上添加し、実施例1と同様にして試験片を作製した。この試験片の結晶化速度を偏偏光強度法を用いて測定した結果を図1に示した。尚、図1は、1/2結晶化時間のチロシン濃度依存性を測定したもので、横軸は、ポリ(ヒドロキシ酪酸/ヒドロキシ吉草酸)コポリマー含量を100としたときの添加したチロシンの重量比、縦軸は1/2結晶*

化時間である。明らかにチロシンを0.1%以上添加すること、著しい結晶化速度上昇が見られる。

20 【0017】
【発明の効果】本発明は、ヒドロキシアルカノエート重合体に、結晶核剤としての芳香族アミノ酸を0.1重量%以上含むことにより、高結晶化速度を達成し成形性の改善、脆性物性の改善に良好な結果をもたらすと同時に、生体中でも安全な分解を可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】1/2結晶化時間のチロシン濃度依存性を示す図である。

【図1】

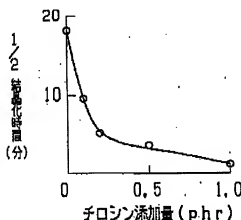


図 1

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成13年2月20日(2001.2.20)

【公開番号】特開平6-345950
 【公開日】平成6年12月20日(1994.12.20)
 【年次号数】公開特許公報6-3460
 【出願番号】特願平5-138744
 【国際特許分類第7版】

C08L 67/04 KJX
 C08K 5/18

【F1】

C08L 67/04 KJX
 C08K 5/18

【手続補正書】

【提出日】平成12年5月11日(2000.5.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

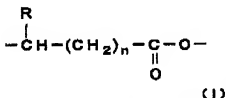
【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】ヒドロキシアルカノエート重合体および芳香族アミノ酸からなる結晶核剤を含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】前記ヒドロキシアルカノエート重合体が一般式(1)で示される構造単位の重合体である請求項1記載の樹脂組成物。

【化1】



(ただし、Rは水素あるいはアルキル基であり、
 nは1から8の整数である)

【請求項3】前記ヒドロキシアルカノエート重合体がポ

リヒドロキシ酸モノマーである請求項1または請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項4】前記ヒドロキシアルカノエート重合体がポリヒドロキシ脂肪酸モノマーとポリヒドロキシ脂肪酸モノマーとの重合体であるポリ(ヒドロキシ酸/ヒドロキシ脂肪酸)コポリマーである請求項1または請求項2記載の樹脂組成物。

【請求項5】前記芳香族アミノ酸がチロシンである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物を利用した移植用器具。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

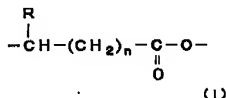
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【化2】



| (51)Int.Cl. ⁴ | 検別記号 | 庁内整理番号 | FI | 技術表示箇所 |
|------------------------------|----------------|---------|---------|----------------------|
| D 0 1 F 6/02 | 3 0 5 Z | 7199-3B | | |
| | 3 0 1 G | 7199-3B | | |
| C 1 2 S 11/00 | | 8081-4B | | |
| D 0 1 D 5/08 | Z | 7199-3B | | |
| D 0 1 F 8/00 | | 7199-3B | | |
| 審査請求 未請求 請求項の枚数 3 FD (全 4 頁) | | | | |
| (21)出願番号 | 特願平5-76354 | | (71)出願人 | 000004508 |
| (22)出願日 | 平成5年(1993)8月9日 | | | ユニテカ株式会社 |
| | | | (71)出願人 | 383006128 |
| | | | | ユニテカ株式会社 |
| | | | (72)発明者 | 鎌月 政晴 |
| | | | | 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニテカ株 |
| | | | (72)発明者 | 坂 吉博 |
| | | | | 京都府宇治市宇治小坂23番地 ユニテカ株 |
| | | | | 株式会社中央研究所内 |
| | | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 微生物分解性マルチフィラメントとその製造法

(57)【要約】

【目的】 高強度の微生物分解性マルチフィラメントを提供する。

【構成】 実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなり、引張強度が2.0g/d以上であるマルチフィラメント。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなるマルチフィラメントであって、その引張強度が2.0g/d以上であることを特徴とする微生物分解性マルチフィラメント。

【請求項2】 実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなるポリマーを140~220℃で溶融紡糸し、紡出糸条を40~80℃で空冷した後、引き続いて1段又は2段以上で1.2倍以上に延伸することを特徴とする微生物分解性マルチフィラメントの製造法。

【請求項3】 ポリマーに結晶核剤を含有させる請求項2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなる微生物分解性マルチフィラメントとその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、漁業や農業、土木用として用いられる産業資材用繊維としては、強度及び耐候性の優れたものが要求されており、主としてポリアミド、ポリエステル、ビニロン、ポリオレフィン等からなるものが使用されている。しかし、これらの繊維は自己分解性がなく、使用後、海や山野に放置すると種々の公害を引き起こすという問題がある。この問題は、使用後、焼却、埋め立てあるいは回収再生により処理すれば解決されるが、これらの処理には多大の費用を要するため、現実には海や山野に放置され、景観を損なうばかりでなく、鳥や海洋生物、ダイバー等に関与して殺傷したり、船のスクリューに絡みついて船舶事故を起こしたりする事態がしばしば発生している。

【0003】このような問題を解決する方法として、自然分解性(微生物分解性又は生分解性)の素材を用いることが考えられる。

【0004】従来、自然分解性ポリマーとして、セルロースやキチン等の多糖類、カット・グット(腸膜)や再生コラーゲン等の蛋白質やポリペプチド(ポリアミノ酸)、ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)、ポリグリコリドやポリラクチドのようなポリ(α-オキシ酸)、ポリ-ε-カプロラク톤等の脂肪族ポリエステル等がよく知られている。

【0005】しかし、これらのポリマーから繊維を製造する場合、多糖類やポリアミノ酸のように湿式紡糸法で製造しなければならなかったり、ポリ(α-オキシ酸)のように素材のコストが高いため製造原価が高価になったり、高強度の繊維を得ることができなかったりするという問題があった。

【0006】そのなかで、ポリ-ε-カプロラク톤は比較的安価な完全生分解性の合成高分子であって、溶融紡糸が可能であるが、融点が60℃と低いためその用途

が一部制限されるという問題があった。

【0007】また、安価な自然腐蝕性の素材として、ポリエチレンに炭粉を配合したものが検討されており、直線状低密度ポリエチレンに炭粉を約8%配合して製膜したフィルムが買物袋として一部実用化されている。

【0008】しかし、このような炭粉を配合したポリエチレンから繊維を製造しても、完全に生分解されないうえに、強度等の機械的特性が著しく劣ったものとなり、高強度を必要とする産業資材用として使用することはできない。

【0009】微生物が自然界で産生するポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)は、融点が130~180℃の熱可塑性ポリエステルである。従来、ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)から繊維を製造することも試みられているが、引張強度が8g/dのモノフィラメントが得られたという報道(1992年1月17日付日刊工業新聞)があるのみで、実用上十分な強度を有するマルチフィラメントが得られたという報告はない。その大きな理由は、ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)は、結晶化速度がナイロンやポリエチレンテトラエーテル等と比べて極めて遅いため、溶融紡糸時及び巻取時にフィラメント間で摩擦を起こしてパッケージからの解着が困難になることであつた。摩擦が起ころないように、生産性を度外視して、例えば結晶化が十分進むような条件で紡糸しても延伸が困難となり、強度の低い糸条しか得られない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、比較的安価で、かつ、実用に供することができる一定の耐熱性と強度を有し、微生物により完全に分解されるポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)(共重合体を含む。以下同じ。)からなるマルチフィラメントとその製造法を提供しようとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するものであり、その要旨は、次のとおりである。

(1) 実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなるマルチフィラメントであって、その引張強度が2.0g/d以上であることを特徴とする微生物分解性マルチフィラメント。

(2) 実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなるポリマーを140~220℃で溶融紡糸し、紡出糸条を40~80℃で空冷した後、引き続いて1段又は2段以上で1.2倍以上に延伸することを特徴とする微生物分解性マルチフィラメントの製造法。

【0012】以下、本発明について詳細に説明する。本発明において用いられるポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)としては、ポリ-3-ヒドロキシプロピオネート、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、ポリ-3-ヒドロキシカプロレート、ポリ-3-ヒドロキシヘプタノエート、ポリ-3-ヒドロキシオクタノエート及びこれら

とポリ-3-ヒドロキシバレートとポリ-4-ヒドロキシバレートとの共重合体等が挙げられ、これらは通常微生物が産生する微生物ポリエステルとして得られる。この中でも、最も好ましいものはポリ-3-ヒドロキシバレートとポリ-3-ヒドロキシバレートとの共重合体及びポリ-3-ヒドロキシバレートとポリ-4-ヒドロキシバレートとの共重合体である。

【0013】ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)は、分子量が約30,000~1,000,000のもので、親水性及び得られる糸の特性の点で好ましい。

【0014】なお、ポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)には、上記強度特性と微生物分解性を満足するマルチフィラメントを与える範囲内で少量の他の生分解性ポリマーが混合されていてもよい。また、酸化環素や二酸化チタンのような結晶核剤を、0.1~5.0重量%、好ましくは、0.5~2.0重量%含有させることが望ましい。さらに、トリアセチンのような可塑剤を1~20重量%含有させることも好ましい。

【0015】本発明のマルチフィラメントは、上記のような実質的にポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)からなるポリマーを以下に述べる最速条件で溶融紡糸して、延伸することにより製造することができる。

【0016】溶融紡糸の温度は、用いるポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)の分子量等により異なるが、140~220℃とすることが必要である。紡糸温度が140℃未満では溶融押出しが困難であり、220℃を超えるとポリ(β-ヒドロキシアルカノエート)の分解が顕著となり、高強度のマルチフィラメントを得ることが困難となる。

【0017】溶融紡出されたマルチフィラメントは、40~80℃で空冷され、通常の合成繊維用紡糸油剤が付与さ

10

*れた後、引き続いてローラ間で1段又は2段以上の冷延伸もしくは熱延伸に供される。金延伸倍率は、目的とするマルチフィラメントの要求性能により異なるが、紡糸速度を10~500 m/分として、2.0g/d以上の引張強度を維持するには、1.2倍以上の延伸倍率とすることが必要である。

【0018】このようにして得られる本発明のマルチフィラメントは、前述のように実用に耐え得る一定の耐熱性と優れた強度特性と微生物分解性を有するものである。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、引張強度特性はJIS L 1013に準じて測定した。また、試料を土壌中に2カ月埋めておいて取り出し、マルチフィラメントがその形状を失っているか、引張強度保持率が50%以下になっている場合を微生物分解性が良好であると判断した。

【0020】実施例1~5

表1に示す共重合組成で、分子量が約730,000のポリ-3-ヒドロキシバレート(PHB)とポリ-3-ヒドロキシバレート(PHV)との共重合体に表1に示す量の結晶核剤(酸化環素)及び可塑剤(トリアセチン)を配合したものを、0.3mmφ×36ホルの紡糸口金から約180℃で溶融紡出し、約60℃の空気中冷却し、ストレート型紡糸機を付与した後、引き続いて120℃のローラと非加熱のローラとの間で、表1に示す延伸倍率で延伸し、約200d/36fのマルチフィラメントを得た。得られたマルチフィラメントの引張強度及び微生物分解性を評価した結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

| | PHB/PHV (モル比) | 結晶核剤 (wt%) | 可塑剤 (wt%) | 延伸倍率 | 引張強度 (g/d) | 微生物 分解性 |
|------|------------------|---------------|--------------|------|---------------|------------|
| 実施例1 | 94/6 | 1.0 | 0 | 2.0 | 3.8 | 良好 |
| 実施例2 | 94/6 | 1.0 | 10 | 2.8 | 4.2 | 良好 |
| 実施例3 | 85/15 | 1.0 | 0 | 2.9 | 3.2 | 良好 |
| 実施例4 | 85/15 | 1.0 | 10 | 3.5 | 3.8 | 良好 |
| 実施例5 | 75/25 | 1.0 | 0 | 4.2 | 4.2 | 良好 |

【0022】

【発明の効果】本発明によれば、実用に耐え得る一定の耐熱性と強度特性を有し、かつ微生物分解性のマルチフィラメントが提供される。本発明のマルチフィラメントは、漁業資材、農業用資材、土木用資材、衛生材料、廃

棄物処理材等として好適であり、使用後微生物が存在する環境(土中又は水中)に放置しておけば一定期間後には完全に生分解されるため、特別な廃棄物処理を必要とせず、公害防止に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 修治

京都府宇治市宇治小俣23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 金元 直貴

京都府宇治市宇治小俣23番地 ユニチカ株
式会社中央研究所内

(72)発明者 牟田 善信

千葉県浦安市東野1-24-15

1 "バイオボール" の特性

1.1 融点および結晶性

バイオボールホモポリマー (PHB) は融点が73℃～180℃でガラス転移温度が5℃と、結晶性の高いポリマーである。コポリマーは図2および図3にそれぞれ示されるようにHVの含有率を上げることでの融点および結晶度を低下させることができ、ホモポリマーに比べて結晶性の低いポリマーを得ることができる。

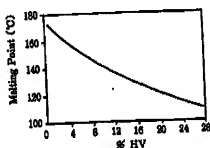


図2 Effect of composition on melting point of HB-HV copolymers

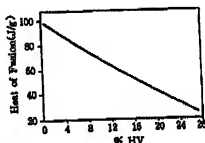


図3 Effect of composition on heat of fusion of HB-HV copolymers

1.2 硬度および韌性

バイオボールホモポリマー (PHB) は比較的硬くかつろいポリマーであるが、図4に示したようにその延性はHV含有率を最大25モル%まで増やすことで増大し、フレキシブルかつタフなポリマーを得ることができる。もちろん適当な可塑剤、衝撃吸収材、強化用フィラーの添加によってバイオボールの物性を変えることが可能である。

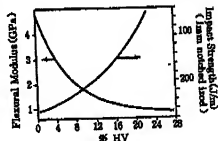


図4 Effect of composition on mechanical properties of HB-HV copolymers

1.3 核形成

バイオボールホモポリマーおよびコポリマー

が溶融状態(メルト)から再結晶する際の核形成密度は非常に低い。再結晶化速度が遅いので、核剤を含まないグレードのものの加工は、ハイコポリマータイプでは特に難しいものになっている。酸化ポロンやタルクのような核剤を添加することで大幅に核形成密度を増加させ、加工をより簡単なものにする事ができる。

(4)

分解性プラスチック

1990年9月28日 第1刷発行 定価 87,550円
(本体 85,000円・税 2,550円)

監修者 土肥 義治 (TRR 2)

発行者 境 陽雄

発行所 株式会社 シーエムシー

東京都千代田区内神田1-5-4
(ミヤコビル) 電話03(203)2005

発売元 株式会社 シ ス グ

東京都千代田区内神田1-5-4
(ミヤコビル) 電話03(203)2001
大阪市中央区谷町3-7-6
(谷町スリースリースビル) 電話06(945)4325

【印刷 徳和印刷株式会社】

© Y. Doi, 1990

落丁・乱丁等はお取替いたします。

⑭ Int. Cl.

C 08 L 23/12
C 08 K 5/06

⑮ 日本特許

25(1) C 111-12
25(1) A 29

⑯ 日本国特許庁

⑰ 特許出願公告

昭52-5935

(5)

特 許 公 報

⑱ 公告 昭和 52 年(1977) 2 月 17 日

庁内整理番号 7833-48

発明の数 1

(全 2 頁)

1

改質ポリプロピレン樹脂の製造法

① 特 願 昭 49-16890

② 出 願 昭 49(1974) 4 月 23 日
公 開 昭 50-139150

③ 昭 50(1975) 11 月 6 日

④ 発 明 者 内山宏

枚方市風丘 2 の 13 の 20

⑤ 出 願 人 イーシー化学工業株式会社

枚方市南船橋 2 の 10 の 25

⑥ 代 理 人 弁理士 近内権一

⑦ 特許請求の範囲

1 ポリプロピレン樹脂にジベンザルソルビットを添加し加熱溶接してなる改質ポリプロピレン樹脂の製造法。

発明の詳細な説明

一般にポリプロピレンの特性として熱成型時の収縮率が大きく従って寸法の安定性でないことと成型表面にも収縮(ヒケ)現象が見られる、これ 20 は製造工程において成型時型に注入された金型の僅かの間隙があつてもそこからバリ立ちが起り成型品のバリ取りの工費を必要とし不良品につながる事が多く業者の悩みの種であつた。

本発明はこれらの問題を解決することができた 25 もので、ポリプロピレンに少量のジベンザルソルビットを添加して加熱溶接するもので、ポリプロピレン樹脂に予めジベンザルソルビット添加加熱溶接して改質したペレットを使用せずとも成型時にポリプロピレン樹脂にジベンザルソルビットを 30 添加加熱すれば製品表面にヒケを生じない商品価値の高いものが得られ、そのために寸法の安定性が著しく向上してコストの低減に役立つ効果は大である。

本発明において使用するジベンザルソルビット 35 はソルビットとベンズアルデヒドを炭酸を触媒として反応せしめて得られる縮合物であつて、反応

2

終了後例酸は苛性ソーダにて中和し洗滌後完全脱水して得られるもので熔点 210℃ の白色粉末であり、これをポリプロピレン樹脂に 0.01-5 % 好ましくは 0.05-2.5 % を添加溶接するもので、ポリプロピレン樹脂に添加した効果を収縮率によつて表示すると次のようである。

収 縮 率

| | |
|----------------------------------|-----------|
| ポリプロピレン樹脂のみ | 千分の 18-20 |
| 10 ポリプロピレン樹脂+0.05 % ジベンザルソルビット添加 | 千分の 12 |
| ポリプロピレン樹脂+0.5 % ジベンザルソルビット添加 | 千分の 7 |
| ポリプロピレン樹脂+2 % ジベンザルソルビット添加 | 千分の 6 |

以上の測定は肉厚 2 % を平面とする造粒料において、ネジ部の足長さ 20 % のものにひきつけ現象の試験より得られたもので、その結果ポリプロピレン樹脂のみであればネジ部の天面において著しくヒケ現象(収縮)が見られるが、ジベンザルソルビットを添加して成型したものは収縮率が低下したために肉厚では平面でヒケ現象は見られず、又名模倣型 10 オンスインジエクションマシン(成型機)によつて成型時のショットタイムを測定して次の結果が得られた。

ショットタイム

| | |
|-------------------------------|-------|
| ポリプロピレン樹脂のみ | 3 2 秒 |
| ポリプロピレン樹脂に 0.5 % ジベンザルソルビット添加 | 2 4 秒 |

以上は成型機 シリンダー温度 180° - 190℃
金型冷却温度 25° - 30℃ 射出圧力一定の条件にて得たものである。

次に実施例を示す

実施例 1

(2)

特公 昭 52-5935

3

ジベンザルソルビット (MP 21.0
℃) を真空乾燥機中で3時間乾燥し
て完全に脱水したもの

5 g

4

を成層板のホットバーに投入して加熱溶融してペレ
ットとして取出す。

ポリプロピレン樹脂
(商品名チツンポリプロ1016)

995 g

ることを示す⁸⁹⁾。

3.3.4 結 晶 化

図 3-21 の比容温度曲線で、溶融状態 ED から温度を下げてゆくと、F ま
で直線的に比容が減少し、この点で急激に結晶化が起って体積が収縮する。
DF は過冷却度を示すものであるが、ポリプロピレンの場合にはポリエチレン
よりもかなり大きい。熱測定でも同じような現象が見られ、約 5°C/min の降温
速度では、120°C 近くの温度に、融解ピークにくらべ鋭いピークを作る。結晶
核になりやすい物質を加えると過冷却度が減少し、ピークが高温度側に移動する。

Beck は^{90, 91)} この方法で種々の物質の核剤としての能力をしらべ、有機ガ
ルボキシル酸とりわけ、安息香酸ソーダおよび塩基性二安息香酸アルミニウム
が有効であることを見出した。核剤は速やかに固化する必要がある成形法に用
いたり、あるいは成形サイクルの短縮や、成形品の剛性、透明性などの改良な
どに用いられる。

実際の成形のさいには、冷却過程で結晶化が起こるのであるが、結晶化速度
の定量的な解析を行なうためには、等温結晶化の測定が行なわれる。結晶化速
度の大小は生成する結晶状態を通じて成形品の品質に影響するばかりでなく、
加工性とくに繊維やフィルム、テープなどの延伸性に大きく影響する。

等温結晶化の測定にはディラトメーターの測定が多い。いったん試料を融解
してから、所定の結晶化温度に保った恒温槽につけ、比容の時間変化を測定す
るが、少なくとも 230°C で 30 分以上の溶融を行なわないと、残留構造のため
に結晶化速度が速くなる。測定された値は Avrami の式

$$\theta = \frac{v_0 - v_t}{v_0 - v_\infty} = \exp(-kt^n) \quad (3-15)$$

にしたがって整理され、結晶化速度定数 k と、結晶化の様式を示す指数 n をも
とめることが多い。この式で v_0 , v_t , v_∞ はそれぞれ結晶化開始前、終了後お
よび結晶化進行中の比容である。 k の値は結晶化温度によって大幅に変わる
が、 n は 3 前後で、不均一に核が発生し、三次元的な成長が行なわれることを

88) H. N. Beck, H. D. Ledbetter: J. Appl. Poly. Sci., 9, 2131 (1965)
89) H. N. Beck: J. Appl. Poly. Sci., 11, 673 (1967)

著者略歴

高木 隆行 (たかぎ かねゆき)

大正 8 年 東京都に生る。

昭和 17 年 京都大学医学部薬学科卒。

昭和 17 年 三井化学工業納入社。

昭和 48 年 三井東圧化学株式会社商品技術研究所
開発室長。昭和 47 年 三井東圧化学株式会社総合研究所企画調査室
主管。

昭和 49 年 台和株式会社技術開発部長。

佐々木 平三 (ささき へいさう)

大正 14 年 東京都に生る。

昭和 22 年 大阪大学工学部応用化学科卒。

昭和 23 年 三井化学工業納入社。

現在 三井東圧化学株式会社中央研究所
主席研究員。

プラスチック ポリプロピレン樹脂

NDC 578.43

昭和 44 年 11 月 30 日 初版 1 刷発行

昭和 56 年 1 月 30 日 初版 7 刷発行

(原価はたしきりません)

① 著者 高佐 木 隆 平 行 三

発行者 梅 川 雪 夫

発行所 日 刊 工 業 新 聞 社

東京都千代田区九段北一丁目 8 番 10 号

(郵便番号 100)

電話 東京 (253) 2 3 1 1 (代) 100

電 報 日 本 東 京 9-186076

印刷所 新日本印刷株式会社

製本所 松 本 製 本 所

附丁・凡丁本はお取替いいたします。

WILEY-VCH

Biopolymers

Biology • Chemistry • Biotechnology • Applications

Polyesters III

Applications and Commercial Products



* 0 1 0 4 0 0 *

4

Volume Editors:
Y. Doi
A. Steinbüchel

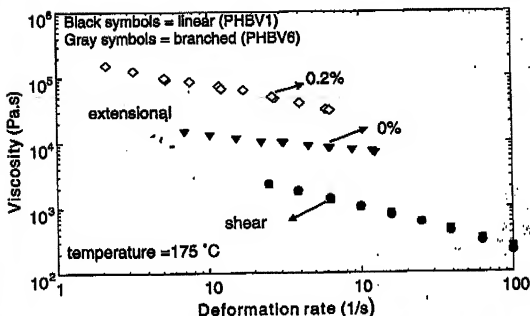


Fig. 4 Effect of branching on the shear viscosity (circles) and the elongational viscosity (triangles), as measured in a capillary rheometer. The elongational viscosity was determined from the entrance pressure drop using Cogswell's analysis (capillary data).

6 Processing Characteristics of PHAs

PHAs, as isolated from natural organisms, are difficult to process because of their relatively low decomposition temperatures (140–170 °C) near their melting points, low melt strength, their slow crystallization rates, etc. Because of thermal degradation in the melt, the melt flow index can change rapidly with time and volatile decomposition products must be handled safely. The slow crystallization rates lead to tacky products (e.g. fibers, films, molded articles) which adhere to themselves and the process equipment. Products produced by thermal processing undergo embrittlement with time (aging). Various approaches such as use of nucleating agents, plasticizers, branching, blends, etc., have been taken to overcome the processing and product difficulties and shortcomings.

6.1 Effect of Nucleating Agents

PHAs from biological sources can be of very high purity. As a result, Poly(3HB) melts may undergo homogeneous nucleation, but the nucleation density for Poly(3HB) is orders of magnitude less than for polyethylene and polypropylene. However, the growth rate, once nucleated, is similar to polypropylene, nylon 6 and PET. The low rate of nucleation in Poly(3HB) leads to development of large spherulites within the Poly(3HB). The large spherulites can significantly reduce the physical and mechanical properties of the polymers.

The overall rate of crystallization can be increased by the use of nucleating agents which promote crystallization of the molten or glassy resin by increasing the number of nuclei within the Poly(3HB). The increased

number of nuclei leads to smaller diameter spherulites, a more rapid loss of tackiness, and concurrent increase in mechanical strength and reduced cycle times in thermal processes. Potential nucleating agents can be tested using DSC. As the molten polymer is cooled at a constant rate, an exotherm is produced as the polymer crystallizes. The temperature range over which crystallization occurs, the area of the peak, and the peak sharpness give an indication of the crystallization behavior of the material. Addition of a nucleating agent generally causes an increase in the crystallization peak and the peak area. Effective nucleating agents include saccharin and particulates such as talc, micronized mica, boron nitride (BN), chalk, calcium hydroxyapatite, and calcium carbonate (Webb, 1998). BN is commonly used as the nucleant for Poly(3HB) and other PHAs.

Saccharin ($T_m = 226^\circ\text{C}$) can nucleate Poly(3HB) when added to the melt due to epitaxial growth on its surface (Barham, 1984). The nucleating effect of saccharin is due to adsorption of molecules onto the surface in what is close to their crystallographic form.

Technical grade NH_4Cl incorporated as an aqueous solution is found to be a more effective nucleating agent.

Poly(3HB) seed crystals were used to nucleate crystallization of Poly(3HB-co-12%3HV) ($T_m = 149.9^\circ\text{C}$). At 5% of Poly(3HB) seed crystals, the crystallization temperature (T_c) was 88.7°C and heat of crystallization (H_c) was 45.7 J g^{-1} . At 1 p.h.r. of Poly(3HB) seed crystals, the T_c was 70.3°C and H_c was 41.9 J g^{-1} . Without the Poly(3HB) seed crystals, no T_c was observed (Liggit, 1994d).

Cyclohexyl phosphonic acid (CPA) and zinc stearate (ZS) mixtures are more effective nucleating agents than BN for Poly(3HB-co-3HV) copolymers with high 3HV content. For example, when 0.10 p.h.r. CPA

and 0.385 p.h.r. ZS were added to a Poly(3HB-co-22%3HV) polymer and compared with Poly(3HB-co-22%3HV) containing 1 p.h.r. BN at a T_c of 80°C , the half-crystallization time and the half-heat of crystallization peak were similar for CPA/ZS and BN; 1.26 and 1.39 min and 19.85 and 19.26 J g^{-1} , respectively. At a T_c of 50°C , the half-crystallization time for CPA/ZS was 0.40 versus 3.91 min for BN and the half-heat peak was 47.09 versus 11.73 J g^{-1} . Thus at lower T_c s, CPA/ZS yields significantly faster crystallization rates with improved exergies of crystallization. With high 3HV containing polymers it should be possible to use lower mold temperatures and shorter cycle times with CPA/ZS. However, for low 3HV containing polymers, both types of nucleant yield similar crystallization rates (Herring and Webb, 1990).

More recently, organophosphorous compounds having at least two phosphonic acid groups such as 1-hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) have been shown to serve as nucleating agents and give products with excellent clarity. For example, a Poly(3HB-co-3%3HV) copolymer containing 0.2 p.h.r. HEDP showed a T_c of 78°C and an H_c of 55 J g^{-1} . A combination of HEDP with Ca or Mg stearate has also been shown to be an effective nucleating agent. A Poly(3HB-co-8%3HV) copolymer containing 0.1 p.h.r. HEDP and 0.3 p.h.r. calcium or manganese stearate had a T_c of 72°C and an H_c of 51 and 50 J g^{-1} , respectively, compared to a T_c of 56°C and an H_c of 15 J g^{-1} for Poly(3HB-co-8%3HV) alone (Astar and Pierre, 1999).

6.2

Effect of Plasticizers

The use of monomeric and polymeric plasticizers in PHAs to impart properties and impede loss of properties by secondary